

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of

Miyoko ONO et al.

Application No.: 08/194,530

Filed: February 10, 1994

For: HOP EXTRACT AND USE THEREOF



Group Art Unit: 1302

Examiner: C. Sherrer

71 Priority
Paper
PS
6-20-94

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Honorable Commissioner of Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 5-024492

Filed: February 12, 1993

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the original oath or declaration. Acknowledgement of receipt of this certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS

Date: June 16, 1994

By:

Donna M. Meuth
Registration No. 36,607

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620



08/194,530

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1993年 2月12日

出 願 番 号

Application Number:

平成 5年特許願第024492号

出 願 人

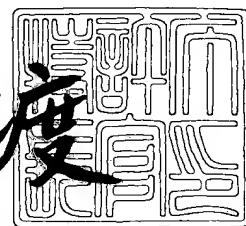
Applicant (s):

サントリー株式会社
住友精化株式会社

1994年 3月25日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

麻 生 渡



出証番号 出証特平06-3010244

【書類名】 特許願

【整理番号】 925422

【提出日】 平成 5年 2月12日

【あて先】 特許庁長官 麻生 渡 殿

【国際特許分類】 C12C 9/02
C12C 11/00

【発明の名称】 ホップの抽出物及びその製造方法、及び芳香性の高いビールの製造方法

【請求項の数】 13

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町大字山崎1023-1 サントリー株式会社技術開発センター内

 【氏名】 小野 美代子

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町若山台1-1-1 サントリー株式会社研究センター内

 【氏名】 角戸 洋一

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町大字山崎1023-1 サントリー株式会社技術開発センター内

 【氏名】 大下 勝己

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社第1研究所内

 【氏名】 椿本 義一

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社第1研究所内

 【氏名】 高橋 昌一

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社第1研究所内

【氏名】 中山 和幸

【特許出願人】

【識別番号】 000001904

【氏名又は名称】 サントリー株式会社

【代表者】 鳥井 信一郎

【特許出願人】

【識別番号】 000195661

【氏名又は名称】 住友精化株式会社

【代表者】 森本 彰二

【代理人】

【識別番号】 100077090

【郵便番号】 105

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号 静光虎ノ門ビル青和特許法律事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 宇井 正一

【電話番号】 03-3504-0721

【代理人】

【識別番号】 100077517

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 敬

【代理人】

【識別番号】 100094293

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 幸喜

【代理人】

【識別番号】 100088269

【弁理士】

【氏名又は名称】 戸田 利雄

【代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】

【納付方法】 予納

【予納台帳番号】 031163

【納付金額】 14,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9300154

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ホップの抽出物及びその製造方法、及び芳香性の高いビールの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 超臨界又は亜臨界状態の二酸化炭素を溶剤としてホップから抽出物を得る方法において、抽出槽の二酸化炭素の圧力が、 $80 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ であることを特徴とする精油成分を多く含むホップの抽出物の抽出方法。

【請求項2】 超臨界又は亜臨界状態の二酸化炭素を溶剤としてホップから抽出物を得る方法において、抽出槽の二酸化炭素の圧力を 100 kg/cm^2 を超える圧力として抽出を行い、先ず第1の分離槽の二酸化炭素の圧力を抽出圧力より低い 100 kg/cm^2 以上として苦味成分を分離した後、第2の分離槽の二酸化炭素の圧力を 100 kg/cm^2 より低い圧力として精油成分を多く含むホップの抽出物を得ることを特徴とするホップの抽出方法。

【請求項3】 請求項1又は2記載の方法により得ることができる精油成分を多く含むホップの抽出物。

【請求項4】 請求項3記載の精油成分を多く含むホップの抽出物と、超臨界又は亜臨界状態の二酸化炭素を溶剤としてホップを抽出処理したホップの抽出残渣を混合した組成物。

【請求項5】 請求項4記載の組成物を、麦汁に添加し、 95°C 以上の温度で10分間以上保持することを特徴とする芳香性の高い麦汁の製造方法。

【請求項6】 請求項4記載の組成物を、煮沸工程において麦汁に添加し、4分間以上、煮沸を行うことを特徴とする芳香性の高い麦汁の製造方法。

【請求項7】 請求項4記載の組成物を、煮沸終了後の麦汁にワールプールレスト工程中で添加し、 95°C 以上の温度で10分間以上保持することを特徴とする芳香性の高い麦汁の製造方法。

【請求項8】 ホップ抽出物と、超臨界又は亜臨界状態の二酸化炭素を溶剤としてホップを抽出したホップの抽出残渣を混合した混合物を、麦汁に添加し、 95°C 以上の温度で10分間以上保持することを特徴とする芳香性の高い麦汁の製造方法。

【請求項9】 ホップ抽出物と、超臨界又は亜臨界状態の二酸化炭素を溶剤としてホップを抽出したホップの抽出残渣を混合した混合物を、麦汁に煮沸工程において添加し、4分間以上、煮沸を行うことを特徴とする芳香性の高い麦汁の製造方法。

【請求項10】 ホップ抽出物と、超臨界又は亜臨界状態の二酸化炭素を溶剤としてホップを抽出したホップの抽出残渣を混合した混合物を、煮沸終了後の麦汁にワールプールレスト工程中で添加し、95℃以上の温度で10分間以上保持することを特徴とする芳香性の高い麦汁の製造方法。

【請求項11】 請求項5から7のいずれかに記載の製造方法において、精油成分を多く含むホップの抽出物と、超臨界又は亜臨界状態の二酸化炭素を溶剤としてホップから抽出したホップの抽出残渣とを重量比で1:1~3の割合で混合した組成物を用いることを特徴とする芳香性の高い麦汁の製造方法。

【請求項12】 請求項8から10のいずれかに記載の製造方法において、ホップ抽出物と超臨界又は亜臨界状態の二酸化炭素を溶剤としてホップを抽出処理したホップの抽出残渣とを重量比で1:2~5の割合で混合した混合物を用いることを特徴とする芳香性の高い麦汁の製造方法。

【請求項13】 請求項5から12のいずれかに記載の麦汁を使用することを特徴とする芳香性の高いビールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

ビールの製造に利用される、精油成分を多く含むホップの抽出物の製造方法及び、そのホップの抽出物をビールの製造工程において適用する方法、及び芳香性の高いビールの製造方法を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】

ビールの主原料の一つであるホップは、ビールに独特の芳香と爽快な苦味を付与するものであり、通常は、ビールの製造工程において、発酵工程に先立ち、麦汁と共に煮沸されることで用いられる。ホップは麦汁と共に煮沸されることで、

ホップ中の芳香を付与する精油成分と、爽快な苦味を付与する苦味成分が麦汁に抽出され、引き続きそれらの抽出された成分の熱分解反応や熱異性化反応が生じ、独特の芳香と苦味を有する麦汁が出来上がる。

【0003】

ところが、生ホップは非常に劣化しやすいため、その保存方法は極めて難しい上に、収穫時期が限られているため、収穫後すぐに乾燥させた全形ホップ、又はそれを更に加工したホップ末、ホップペレット等の状態で貯蔵されたものがビールの製造には使用されている。しかしながら、これらの乾燥ホップでも酸化による劣化を非常に受け易く、酸化による劣化生成物がビールに劣化臭や雑味を与えるため、その貯蔵には厳密な温度や脱気のコントロールが要求されるため、最近ではホップから有用な成分のみを抽出し、その抽出物をビールの製造に使用することが試みられてきた。

【0004】

ビールに求められるホップの成分は、大きくは、 α -酸に代表される爽快な苦味を与える成分と、独特の芳香を与える精油成分に分けられる。苦味を与える成分に着目した、ホップからの有用な成分の抽出方法には、有機溶媒による抽出や、例えば二酸化炭素を用いた、超臨界又は亜臨界状態を利用した抽出等がある。有機溶媒による抽出では、ビールには悪影響を与える成分までも抽出されるため、ビールの色調が悪くなったり、雑味を与えたりという問題や、人体に害のある抽出溶剤の残留、また抽出溶剤の留去のために多大な加熱を行うための抽出物の劣化、損失という問題点があり、あまり好ましい方法ではなかった。一方、超臨界又は亜臨界状態を利用した抽出方法は、これらの有機溶媒の抽出方法にみられるような問題点もなく有効な方法であり、さらに抽出したい成分に適した抽出条件、分離条件、使用する流体の条件等が、研究されるようになってきている。超臨界又は亜臨界状態を利用した抽出において、苦味成分を特異的に抽出する方法及び、抽出された成分を熱異性化反応させて得られる生成物に加工する方法は、例えば、特開昭55-45391号公報、特開昭61-1374号公報等に記載されるように研究が進められているが、芳香を与える精油成分については着目されることがなかった。

【0005】

ホップの成分には苦味成分とこの芳香を与える精油成分の両方があるが、必要以上の苦味成分をビールへ付与することが好ましくないため、ビールの製造におけるホップの使用量は、苦味成分を基準として制御されてきていた。例えば、ホップ又はホップ抽出物中の α -酸の含有量を測定し、加えたい α -酸量に対応するホップ又はホップ抽出物を麦汁に加える方法が通常行われている。ホップの芳香性を高めたビールを得ようとして、ホップ又はホップの抽出物の量を多くすることが試みられたが、苦味成分の量が同時に多くなるため、苦味が強すぎて好ましいビールを得ることができなかった。また、麦汁の煮沸工程の終了間際に、更にホップ又はホップの抽出物、特に精油成分を多く含むものを添加する方法も試みられたが、添加後の煮沸時間が短いため再添加したホップ中からの抽出物である α -酸の熱異性化反応が起こらず、 α -酸の好ましくない苦味（喉の奥に引っかかるような苦味で、一般にアフタービターと呼ばれる苦味）がビールに生じるという問題点があった。ドライホッピングと言われる煮沸工程後にホップ又はホップの抽出物を更に添加する方法も試みられたが、ホップからの芳香成分の移行が少ない上、ホップが加熱されないため、ホップの草様の青臭い臭いが強く付いてしまうという問題点があった。いずれにせよ、天然物であるホップの種類や収穫期による含有精油成分量のばらつき、貯蔵条件による変化、煮沸工程のコントロールにより、ホップ或いはホップ抽出物中の精油成分の含有量が大きく左右されることから、常に一定の精油成分を麦汁に添加する方法がなかった。更にホップに α -酸等の苦味成分が共存することから、苦味成分による影響を受けず、精油成分を麦汁に添加する方法が開発されることが望まれていた。

【0006】

このような要望から、ホップの精油成分に着目して抽出する方法として、水蒸気蒸溜の方法が考えられた。しかしこの方法では、抽出時の加熱が非常に強いいため抽出物の熱による劣化や損失という問題点があった。この方法を改良して、減圧下での水蒸気蒸溜の方法は、例えば特開昭50-157595号公報に記載される様な方法が試みられているが、非常に操作が煩雑で装置も複雑である上、長時間を要する工程であるためあまり実用化されてはいなかった。

【0007】

更に、精油成分のみを得られたとしても、ビールの製造工程においてどのように適用するかについては全く研究されていなかった。精油成分は低沸点の成分のため、精油成分そのままの状態、通常の麦汁の煮沸工程で又はその前から加えると、煮沸による熱による散逸を受けやすく、麦汁への移行が少なくなってしまう、また煮沸工程後に加えると、熱を殆ど受けないため精油成分の蒸散や熱分解がほとんどなく、ビールには好ましくない青臭い臭いも強く残り、また芳香成分の麦汁への移行も不十分であるという問題点があった。そのために芳香性に優れた麦汁或いは、ビールを得るために精油成分の添加をコントロールすることは非常に難しいものであった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

超臨界又は亜臨界状態を利用した抽出方法により、ホップ中の芳香を与える精油成分を特異的に多く含むホップの抽出物を得る方法、及び、得られた精油成分をビールの製造工程で有効に利用し、芳香性に優れたビールを得る方法を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

ホップ中の芳香を与える精油成分を特異的に多く含むホップの抽出物（以下、精油抽出物という）を得る方法は、超臨界又は亜臨界状態の二酸化炭素を溶剤として抽出する方法において、（１）抽出槽における溶剤の二酸化炭素の圧力を $80 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ として精油成分を抽出し、分離槽において抽出圧力より低い圧力で精油抽出物を分離するか、あるいは（２） 100 kg/cm^2 を超える圧力で精油成分と苦味成分を共に抽出し、第１の分離槽で抽出圧力より低い 100 kg/cm^2 以上の圧力で苦味成分を分離し、引き継ぎ第２の分離槽で 100 kg/cm^2 より低い圧力で精油抽出物を分離することで遂行できることを発見し本発明を完成した。

【0010】

通常、ホップから超臨界又は亜臨界状態の二酸化炭素を溶剤として抽出を行う場合、通常の抽出槽内の二酸化炭素の圧力は $60 \sim 400 \text{ kg/cm}^2$ 、温度は $20 \sim$

100℃の範囲で行われ、分離槽においては、圧力が20～150 kg/cm²、温度は20～100℃の範囲で行われる。本発明の方法の一つは、抽出槽の二酸化炭素の圧力を80～100 kg/cm²の範囲に保つことによって、ホップからの抽出をコントロールして、精油成分を特異的に多く含むホップの抽出物を得るものである。このとき、分離槽の条件は抽出槽の圧力より低い圧力であればどのようなものでも良いが、分離効率の点からは、20～50 kg/cm²の範囲が好ましく用いられる。本発明のもう一つの方法は、抽出を100 kg/cm²を超え400 kg/cm²以下の圧力で行って、先ず第1の分離槽において、分離圧力を抽出圧力より低い100 kg/cm²以上として苦味成分を分離させ、その後第2の分離槽の圧力を100 kg/cm²より低い圧力、好ましくは20～50 kg/cm²の範囲に保つことで第2の分離槽において精油成分を特異的に多く含む抽出物を分離することができる。当然ながら、第1の分離槽において分離抽出した苦味成分を、ビールへの苦味付与の目的で有効に利用できる。何れの方法においても、温度は、通常の条件であればどのようなものでも良い。

【0011】

本発明におけるホップ中の芳香を与える精油成分を特異的に多く含む抽出物とは、元のホップの α -酸(g)に対する精油成分(ml)の割合が、2倍以上の割合のものを言う。好ましくは、4倍以上の割合のものを使用する。特に4倍以上であれば、共存する α -酸の量を考慮することなく、精油抽出物の添加を行うことができる。

【0012】

抽出に使用されるホップは、通常の全形ホップ、ホップ末、ホップペレット等の乾燥ホップを使用することができ、抽出効率の点からは、これらを粉砕したものを使用することが好ましい。又、ホップ抽出残渣を後述の精油含有組成物の一成分として用いるためには、粉砕したものを抽出に用いることが好ましい。

【0013】

得られた精油成分をビールの製造工程で有効に利用する方法は、超臨界又は亜臨界状態の二酸化炭素を溶剤としてホップを抽出処理する工程を介して得られたホップの抽出残渣（以下、ホップ抽出残渣という）に、前記精油抽出物を混合し

た組成物（以下、精油含有組成物という）を、麦汁に添加することで実施できる。

【0014】

精油抽出物は、そのまま麦汁の煮沸工程に加えると、低沸点の成分のため、煮沸による水蒸気蒸溜では揮発してしまい、麦汁への移行が殆どなくなってしまふ。本願発明者らは、精油抽出物とホップ抽出残渣と混合した組成物（精油含有組成物）の状態に加えると、麦汁に芳香成分を効率的かつ効果的に移行させることを見出し本発明を完成した。精油含有組成物の状態に加えると、精油成分は精油含有組成物から徐々に麦汁へと移行する。そして大部分の非常に低沸点のものはすぐに揮散するが、かなりの成分は揮発されることがなく麦汁中に溶解し、さらに、加熱を受け精油成分のビールには好ましくない青臭い臭いが消え、ビールに好ましい華やかな芳香を有する麦汁を得ることができる。更に、ホップ抽出残渣にはビールに悪影響を与える成分は殆ど含まれず、含まれていても非常に微量であるため、麦汁の煮沸工程の時間内の様な短時間では、殆ど麦汁への移行がない。従って、本明細書にいう前記「精油含有組成物」とは、精油成分とホップ抽出残渣が組み合わさって上述のような作用を奏するような状態にあるものを意味する。

【0015】

ホップ抽出残渣は、亜臨界又は超臨界状態の二酸化炭素の抽出で用いられたもので、殆ど精油成分及び苦味成分が除去されたものであれば、どのようなものでも良く、抽出装置から取り出されたものをそのまま用いれば良い。抽出残渣には、抽出工程においてビールに対して悪影響を与えるような生成物は生じてはおらず、また抽出溶剤の二酸化炭素も無害であるばかりでなく、静菌または殺菌効果も有するものである。また、ホップはビールの主原料であり、通常のビール製造工程では麦汁の煮沸時に加えられ煮沸後のワールプールレスト後に濾出されるが、本発明のホップ抽出残渣は、全く同様に麦汁に加えられることもあり、ホップ抽出残渣の添加による、麦汁の香味の変化、劣化などの悪影響が全くないばかりでなく、ビールの製造方法において厳密に定められていることも多い、ビールに使用できる原料や製造工程等や、麦芽、ホップ、水、副原料以外のものを使用す

ることを避ける製造業者の強い傾向にも、全く問題は生じなく、受け入れられる。

【0016】

精油抽出物とホップ抽出残渣の混合は、単に混ぜ合わせれば良い。混合状態をより均質化するためには、精油抽出物が液状の状態で行うことが好ましい。精油抽出物を約40℃前後に加熱すると液状の状態が得られる。混合する方法としては、例えば、攪拌練合機のようなホモジナイザーを使用すると簡単にしかも良質のものを得ることができる。その混合比は、重量比として精油抽出物とホップ抽出残渣が、1:1~3の範囲が好ましい。ホップ抽出残渣の割合が、精油抽出物に対して1より少ないと、精油成分が完全には包接され難く又、麦汁の煮沸工程で加熱による揮散を受け易くなる。また、割合が3より多少多い場合には、麦汁への移行には全く問題はないが、麦汁煮沸後の固液分離の工程で、除去するホップ抽出残渣の量が多くなることから、不便である。また、極端に多い場合には、精油含有組成物からの精油成分の溶出に時間がかかる等の問題点があり、コントロールが難しくなる。

【0017】

精油含有組成物は、麦汁の煮沸工程或いはワールプールレスト工程であればいつでも麦汁に加えることができる。麦汁煮沸工程では、麦汁への移行及び精油成分の青臭い臭いの解消のための加熱を満すために、4分間以上15分間以内で保持することが好ましい。4分間未満であると青臭い臭いが強く付くことがある。4分間以上であれば、問題はないが、長時間の加熱は不経済であるばかりでなく、あまりに長時間であると、芳香成分の減少をまねく恐れがある。ワールプールレスト工程では、95℃以上の温度で10分間以上保持することで行える。ワールプールレスト工程とは、通常のビールの製造工程の一工程で、麦汁中の蛋白等の熱凝固物を除去するなどの目的で、麦汁の煮沸終了後麦汁をワールプールと呼ばれるタンク内に移し、煮沸時には103℃前後であった麦汁を95℃前後以下にならない温度で、30~60分間、ワールプールタンク内で保持するものである。煮沸されていない状態の範囲の温度であれば、あまりに長時間であると芳香成分の減少をまねく恐れがあるが、その保持時間の長さは特に制限をされるも

のではない。ホップ香の華やかな香りを強くしたい場合は、加熱による熱分解が必要であるので、煮沸工程に添加する或いは煮沸工程終了時に添加することが好ましい。青臭い臭いを多少付けたいのであれば、ワールプールレスト工程時に添加することが好ましい。本発明の方法は、通常のビールの製造方法である麦汁煮沸工程或いは、ワールプールレスト工程を利用するものであり、それ以外の工程は全く通常の方法で行うことが出来、通常のビールの製造工程を変更或いは追加することなく行うことができ、工業的にも利用価値が高い方法である。

【0018】

本発明の方法では、超臨界又は亜臨界状態の二酸化炭素を溶剤としてホップを抽出して得た精油成分を多く含むホップの抽出物を用いているが、一般的なホップ抽出物、特に他の方法により得られた精油成分或いは精油成分を多く含む抽出物を、ホップ抽出残渣と混合して添加することも当然有効に行うことができる。

【0019】

本発明の精油含有組成物は麦汁或いはビールの芳香性を高めるものであり、苦味成分の付与には通常のようにホップを麦汁に添加して煮沸する、或いはホップエキスやホップの苦味成分抽出物の添加を行う。本発明による麦汁を使用した製造方法によると、得られたビールも爽快なホップ味、華やかな快いホップ香に優れたものとなる。

【0020】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。

【0021】

例1（精油成分を多く含むホップ成分の抽出例1）

内容量50リットルの抽出槽を用いて、ホップの抽出を行った。抽出槽に粉碎したホップペレット15kgを充填し、超臨界状態の二酸化炭素を用いて抽出槽での圧力93kg/cm²、温度42℃で抽出し、分離槽の圧力50kg/cm²、温度40℃の条件で抽出分離を行った。約1時間二酸化炭素を流通した後、分離槽において黄緑色のホップ抽出物A160gを得た。この抽出物Aが本発明の方法による抽

出物である。

【0022】

比較例

同じホップペレット15kgを用いて、同装置で抽出槽の圧力を 220 kg/cm^2 に変えた以外は同条件で約3時間二酸化炭素を流通して抽出分離を行い、緑色のホップ抽出物B1.5kgを得た。原料としたホップペレット、抽出物A及びBの α -酸、 β -酸及び精油成分含量を測定した。その結果を表1に示す。なお、 α -酸、 β -酸及び精油成分含量の測定は、それぞれ α -酸、 β -酸は、M. Ono ら、“J. Am. Soc. Brew. Chem.,” 45, 70(1987)による方法で、精油成分含量は、Ronald J. Burkhardt, “J. Am. Soc. Brew. Chem.,” 44, 38(1986)による方法で行った。

【0023】

【表1】

表1 原料としたホップペレット、抽出物A及びBの α -酸、 β -酸及び精油成分含量

	原料ホップペレット	抽出物A	抽出物B
α -酸 (g)	582.00	58.25	580.00
β -酸 (g)	486.00	50.50	485.00
精油成分 (ml)	123	86	120
精油成分(ml)/ α -酸(g)	0.21	1.48	0.21

【0024】

例2 (精油成分を多く含むホップ成分の抽出例2)

内容量50リットルの抽出槽を用いて、ホップの抽出を行った。抽出槽に粉碎したホップペレット15kgを充填し、超臨界状態の二酸化炭素を用いて抽出槽での圧力 200 kg/cm^2 、温度 42°C で抽出し、約5時間二酸化炭素を流通し、分離槽の圧力 105 kg/cm^2 、温度 40°C の条件及び分離槽の圧力 50 kg/cm^2 、温度 40°C の条件で2段階で分離を行った。第1の分離槽において緑色のホップ抽出物C1.25kg (圧力 105 kg/cm^2) 及び、第2の分離槽においてやや淡緑色のホップ抽出物D250g (圧力 50 kg/cm^2) を得た。抽出物Dが本発明の方法によ

る抽出物である。原料としたホップペレット、抽出物C及びDの α -酸、 β -酸及び精油成分含量を測定した。測定は例1と同様の方法で行った。その結果を表2に示す。

【0025】

【表2】

表2 原料としたホップペレット、抽出物C及びDの α -酸、 β -酸及び精油成分含量

	原料ホップペレット	抽出物C	抽出物D
α -酸 (g)	554	380	175
β -酸 (g)	486	283	203
精油成分 (ml)	155	30	123
精油成分(ml)/ α -酸(g)	0.28	0.07	0.66

【0026】

例3 (抽出した精油成分の麦汁への添加例1)

例1で得られたホップ抽出物A 300 gを40℃に加温して、例1で得られたホップ抽出残渣450 gに加えて良く混ぜ、精油含有組成物を得た。通常の方法で得た煮上がり麦汁3リットルを100℃まで昇温直後に、この抽出物Aを含む精油含有組成物50 mgを加え、95℃以上で30分間保持した後に、10℃に急冷した。これを冷麦汁Eとした。同様に煮上がり麦汁に精油含有組成物を加え、5分間煮沸及び15分間煮沸を続けた後、95℃以上で30分間保持した後に、10℃に急冷した。これらをそれぞれ冷麦汁F (5分間煮沸) 及びG (15分間煮沸) とした。コントロールとして、同様に煮上がり麦汁を100℃まで昇温後に、95℃以上で30分間保持した後に、10℃に急冷した冷麦汁を用いた。冷麦汁E、F、G及びコントロール中の α -酸、イソ α -酸、精油成分の量を測定し、冷麦汁のホップ香について官能評価を行った。測定は例1と同様の方法で行った。精油成分は、麦汁中で検出される精油成分のリナロール (Linalool) をインデックスとして使用した。リナロールの測定は、M.Ono ら、"J. Am. Soc. Brew. Chem.," 45, 61(1987)の方法で行った。官能評価は、ビール技術者5名で行った

。その結果を表3に示す。

【0027】

【表3】

表3 冷麦汁E、F、G及びコントロールのイソ α -酸、 α -酸及び
精油成分含量と官能評価

	コントロール	冷麦汁E	冷麦汁F	冷麦汁G
イソ α -酸 (ppm)	37.9	37.8	37.9	38.2
α -酸 (ppm)	10.9	10.8	11.4	11.0
精油成分 (ppb)	3	46	30	15
官能評価 (ホップ香)	なし	強い芳香と共に、非常に青臭い臭いがある。	華やかなホップ香がある。青臭い臭いなし。	ややホップ香がある。

【0028】

例4 (精油成分を添加した麦汁からのビールの製造例)

例1で得られた抽出物A 10gと例1で得られたホップ抽出残渣15gを混合して精油含有組成物を得た。通常の方法でホップを加えて苦味を付与した麦汁100リットルに煮沸終了5分前にこの精油含有組成物1.5gを添加し、さらに5分間煮沸した後、通常の方法でワールプールレスト後放冷し、冷麦汁を得た。これを冷麦汁Hとした。同様にして、例1(比較例)で得られた抽出物Bを、ホップを加えて苦味を付与した麦汁100リットルに、18.7g添加して、同様に処理して、冷麦汁Jとした。コントロールとして、同様にして、例1で使用した粉碎したホップペレット100gを、ホップを加えて苦味を付与した麦汁100リットルに添加して、同様に処理したものを用いた。これらの麦汁から通常のビールの製造方法により、ビールを製造した。これらの冷麦汁及び得られた製品ビール中のイソ α -酸、 α -酸、及び精油成分の量を測定した。測定は例1又は例3と同様の方法で行った。その結果を表4に示す。また、製品ビールの官能評価をビール技術者5名によって行った。これを表5に示す。

【0029】

【表4】

表4 冷麦汁H、J及びコントロールの、麦汁及び製品ビール中のイソ α -酸、 α -酸及び精油成分含量

		コントロール	冷麦汁H	冷麦汁J
冷麦汁	イソ α -酸 (ppm)	31.2	30.2	30.5
	α -酸 (ppm)	11.8	8.6	9.5
	精油成分 (ppb)	40.0	32.3	5.1
製品ビール	イソ α -酸 (ppm)	20.4	22.5	23.5
	α -酸 (ppm)	1.27	0.71	0.93
	精油成分 (ppb)	32	28.7	4.0

【0030】

【表5】

表5 冷麦汁H、J及びコントロールによる製造ビールの官能評価

	コントロール	冷麦汁H	冷麦汁J
ホップ香	強いが、青臭い。 薬品臭がある。	華やかな快い香り	なし
ホップ味	青臭い味。後味が 非常に悪い。	ボディが深い。	なし。やや後味が 悪い
平均嗜好順位	3	1	2
最も優れている と評価した人数	0名	5名	0名

【0031】

【発明の効果】

超臨界又は亜臨界状態の二酸化炭素を溶剤としてホップの抽出物を得る方法において、亜臨界状態又は超臨界状態の二酸化炭素の圧力を80～100kg/cm²にすることにより、ビールに芳香性を付与する精油成分を特異的に多く含むホップの抽出物を得ることができる。あるいは、抽出を100kg/cm²を超える圧力で行って苦味成分と精油成分をともに抽出し、分離を2段階で行い、1段目の分離槽

で苦味成分を除き、次いで2段目の分離槽で該ホップの抽出物を得ることもできる。本発明の方法によって得られた抽出物は、苦味成分に比して特異的に多く精油成分を含んでいる。そのため、僅かにしか含まれない苦味成分等を考慮することなく、麦汁又はビールに添加する精油成分の量を自由に設定でき、ビールの芳香性をコントロールすることが可能となった。

【0032】

さらに、精油抽出物とホップ抽出残渣とを混合した組成物（精油含有組成物）の状態で麦汁に加えることにより、麦汁に芳香成分を効率的かつ効果的に移行させることができる。精油含有組成物は、精油抽出物とホップ抽出残渣の相互作用により、麦汁に添加した際には精油成分は精油含有組成物から徐々に麦汁へと移行し、精油成分が加熱による揮散を受けることも少なく、芳香性の高い麦汁を得ることができる。精油抽出物とホップ抽出残渣とを混合した組成物の混合比は、重量比として精油成分とホップ抽出残渣が、1:1~3の範囲が好ましく用いられる。ホップ抽出残渣は、抽出装置から取り出されたものをそのまま用いれば良く余分な工程は要せず、精油成分を抽出する際に必ず得られ、新たな材料を必要としないばかりでなく、普通は捨てられていたものを利用しており、非常に経済性が高い。更に、ホップ抽出残渣には、抽出工程においてビールに対して悪影響を与えるような生成物は生じてはおらず、また抽出溶剤の二酸化炭素も無害であるばかりでなく、静菌または殺菌効果も有するものである。また、ホップはビールの主原料であり、通常のビール製造工程で、麦汁の煮沸時に加えられ、煮沸後のワールプールレスト後に濾出されるが、本発明のホップ抽出残渣は、全く同様に麦汁を加えられることもあり、ホップ抽出残渣の添加による、麦汁の香味の変化、劣化などの悪影響が全くないばかりでなく、ビールの製造方法において厳密に定められていることも多い、ビールに使用される原料や製造工程等や、麦芽、ホップ、水、副原料以外のものを使用することを避ける製造業者の強い傾向にも、全く問題は生じなく、受け入れられる。

【0033】

精油含有組成物は、麦汁煮沸工程又はワールプールレスト工程において、麦汁に添加することにより、麦汁に芳香成分を効率的かつ効果的に移行させることが

できる。これらの工程は通常のビール製造工程の一部であり、通常のビール製造工程を変更或いは追加することなく、行うことができ、工業的にも利用価値が高い方法である。本発明の方法では、超臨界又は亜臨界状態の二酸化炭素を溶剤としてホップを抽出して得た精油成分を多く含むホップの抽出物を用いているが、一般的なホップの抽出物、特に他の方法により得られた精油成分或いは精油成分を多く含む抽出物を、ホップ抽出残渣と混合して添加することも当然有効に行うことができる。

【0034】

又、このようにして得られた芳香性の高い麦汁を用いて、通常のビール製造方法により得られたビールは、華やかな快いホップ香があり、厭なホップ由来の青臭い強い臭いや α -酸由来の喉の奥に引っかかるような苦味もなく、爽快でかつ、ボディが深いホップ味を有するビールを得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【構成】 超臨界又は亜臨界状態の二酸化炭素を溶剤としてホップから精油成分を多く含むホップの抽出物の抽出方法、並びに前記精油成分を多く含むホップの抽出物及びその抽出物とホップの抽出残渣との混合組成物を提供する。又、前記組成物の麦汁又はビールの製造方法への適用も提供する。前記抽出は、抽出槽の二酸化炭素の圧力を $80 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ に制御して一段階で行うか、又は抽出を 100 kg/cm^2 を超える圧力で行って分離を2段に分けることにより行う。

【効果】 華やかな快いホップ香と爽快でかつボディが深いホップ味を有するビールが製造できる。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000001904
【住所又は居所】 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目1番40号
【氏名又は名称】 サントリー株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000195661
【住所又は居所】 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1
【氏名又は名称】 住友精化株式会社

【代理人】

申請人
【識別番号】 100077090
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目8番10号 静光虎ノ門ビル 青和特許法律事務所
【氏名又は名称】 宇井 正一

【代理人】

【識別番号】 100077517
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目8番10号 静光虎ノ門ビル 青和特許法律事務所
【氏名又は名称】 石田 敬

【代理人】

【識別番号】 100094293
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号 静光虎ノ門ビル 青和特許法律事務所
【氏名又は名称】 藤井 幸喜

【代理人】

【識別番号】 100088269
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目8番10号 静光虎ノ門ビル 青和特許法律事務所
【氏名又は名称】 戸田 利雄

【代理人】

【識別番号】 100082898
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門1丁目8番10号 静光虎ノ門ビル 青和特許法律事務所
【氏名又は名称】 西山 雅也

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001904]

1. 変更年月日 1990年 8月13日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目1番40号
氏 名 サントリー株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000195661]

1. 変更年月日 1990年 8月21日

[変更理由] 新規登録

住 所 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1
氏 名 住友精化株式会社

整理番号 925422

発送番号 221907

発送日 平成14年 7月 9日 1/3

拒絶理由通知書

Mailing Date July 9, 2002

特許出願の番号

平成 5年 特許願 第024492号

起案日

平成14年 7月 3日 ← Drafting date July 3, 2002

特許庁審査官

渡辺 陽子 9279 4V00

特許出願人代理人

宇井 正一 (外 4名) 様

適用条文

第29条第1項、第29条第2項、第37条

この出願は、次の理由によって拒絶をすべきものである。これについて意見があれば、この通知書の発送の日から60日以内に意見書を提出して下さい。

理 由

1. この出願の下記イの請求項に係る発明は、その出願前日本国内又は外国において頒布された下記1の刊行物に記載された発明であるから、特許法第29条第1項第3号に該当し、特許を受けることができない。

2. この出願の下記イ、ロの請求項に係る発明は、その出願前日本国内又は外国において頒布された下記1、2の刊行物に記載された発明に基いて、その出願前にその発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者が容易に発明をすることができたものであるから、特許法第29条第2項の規定により特許を受けることができない。

3. この出願は、下記ハの点で特許法第37条に規定する要件を満たしていない。

記 (引用文献等については引用文献等一覧参照)

イ. 請求項1、3

刊行物1には、本願発明と同じ方法によりホップを抽出する方法が記載されている。同じ方法なので同等の抽出物が得られているものと認められる。

また刊行物2には、超臨界炭酸ガスによりホップを抽出する方法が記載されており(第2頁左上欄1-2行)、香料が得られることも示唆されている(第2頁(右下欄2-3行)から、超臨界炭酸ガス抽出によりホップ中の香料成分(精油成分)を多く含む抽出物えを得ようとすることは刊行物2の記載に基づいて当業者が容易に成し得る事項であり、その際の好適な圧力条件は当業者が実験により適宜規定する事項である。

ロ. 請求項4~7

1. 特開昭55-054003号公報

発送番号 221907

発送日 平成14年 7月 9日 3 / 3

2. 特開昭61-035802号公報